

EPOXY RESIN COMPOSITION FOR CASTING

Patent Number: JP9059349

Publication date: 1997-03-04

Inventor(s): WATANABE YOSHIZO; SHIBATA TOMOAKI

Applicant(s): TOSHIBA CHEM CORP

Requested Patent: ☐ JP9059349

Application

Number: JP19950237817 19950823

Priority Number(s):

IPC Classification: C08G59/42; B29C39/00; C08K3/22; C08K5/15; C08L63/00; C08L63/00;
H01B3/40

EC Classification:

EC Classification:

Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the an epoxy resin composition containing an epoxy resin, a specific flexibilizing agent, an inorganic filler, a specific curing agent and a cure accelerator as essential components, having excellent adhesivity, electrical characteristics, flexibility, cracking resistance and workability and useful for the insulation treatment of a high-voltage coil, etc.

SOLUTION: This epoxy resin composition contains, as essential components, (A) an epoxy resin such as a bisphenol A epoxy resin, (B) a dimer acid-modified epoxy resin as a flexibilizer, (C) a flame retardant composed of (C1) dibromocresyl glycidyl ether and (C2) antimony trioxide, (D) an inorganic filler such as silica powder, talc or hydrated alumina, (E) a curing agent composed of (E1) methyltetrahydrophthalic anhydride and (E2) a reactive

polybutadiene acrylonitrile rubber and (F) a cure accelerator such as an imidazole-based agent or a t-amine-based agent.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-59349

(13) 公開日 平成9年(1997)3月4日

(51) IntCl. ⁹	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 59/42	N H Y		C 0 8 G 59/42	N H Y
B 2 9 C 39/00		7726-4 F	B 2 9 C 39/00	
C 0 8 K 3/22	N K V		C 0 8 K 3/22	N K V
5/15	N L A		5/15	N L A
C 0 8 L 63/00	N J N		C 0 8 L 63/00	N J N
審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 4 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平7-237817

(22) 出願日 平成7年(1995)8月23日

(71) 出願人 390022415

東芝ケミカル株式会社

東京都港区新橋3丁目3番9号

(72) 発明者 渡辺 好造

神奈川県川崎市川崎区千鳥町9番2号 東

芝ケミカル株式会社川崎工場内

(72) 発明者 柴田 知明

神奈川県川崎市川崎区千鳥町9番2号 東

芝ケミカル株式会社川崎工場内

(74) 代理人 弁理士 諸田 英二

(54) 【発明の名称】 注形用エポキシ樹脂組成物

(57) 【要約】

【構成】 本発明は、(A) エポキシ樹脂、(B) 可とう性付与剤のダイマー酸変性エポキシ樹脂、(C) 難燃剤の(a) ジブロモクレジルグリシジルエーテルおよび(b) 三酸化アンチモン、(D) 無機質充填剤、(E) 硬化剤の(a) メチルテトラヒドロ無水フタル酸および(b) 反応性ポリブタジエンアクリロニトリルゴム並びに(F) 硬化促進剤を必須成分としてなることを特徴とする注形用エポキシ樹脂組成物である。

【効果】 本発明によれば、過酷なヒートサイクル試験及び耐湿試験の条件下において、セラミック基板との優れた接着性、電気的特性を有し、可とう性、耐クラック性、作業性のよいもので高圧コイル等の絶縁処理用として好適である。

2
第
12
号
證
13

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) エポキシ樹脂、

(B) 可とう性付与剤のダイマー酸変性エポキシ樹脂、

(C) 難燃剤の(a) ジブロモクレジルグリシジルエーテル及び(b) 三酸化アンチモン、

(D) 無機質充填剤、

(E) 硬化剤の(a) メチルテトラヒドロ無水フタル酸および(b) 反応性ポリブタジエンアクリロニトリルゴム並びに

(F) 硬化促進剤

を必須成分としてなることを特徴とする注形用エポキシ樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、耐クラック性、接着性、電気特性に優れた、各種電子機器の高圧コイル等の絶縁処理に好適な注形用エポキシ樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来から、注形用樹脂組成物は、自動車やテレビの電子部品として高圧トランス等の絶縁処理に使用されている。そして、電子機器用トランス類のうち、テレビ用フライバックトランスの可変抵抗器等は、エポキシ樹脂組成物等で絶縁処理して製造されている。これらの用途の樹脂組成物は、耐クラック性、可とう性、難燃性、高温時の高体積抵抗率、高接着力が要求されている。特に最近では、これらの特性に加えて耐湿特性条件下及びヒートサイクル下でのセラミック基板との接着性が一段と厳しく要求されている。エポキシ樹脂組成物の耐クラック性および可とう性等を付与するものとして、ドデシニル無水コハク酸やポリアゼライン酸無水物と、末端に反応性のよい化合物が反応性硬化剤として使用されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、この反応性硬化剤を使用すると可とう性は改良されるものの、耐クラック性が十分でなく、作業性も悪い欠点がある。また、ヒートサイクル試験および耐湿特性試験において、セラミック基板との接着性、電気特性が著しく低下する欠点があった。

【0004】本発明は、上記の欠点を解消するためになされたもので、耐クラック性、可とう性、接着性、難燃性および電気的特性に優れた注形用エポキシ樹脂組成物を提供しようとするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の目的を達成しようと鋭意研究を進めた結果、後述の樹脂組成物を用いることによって、上記目的を達成できることを見だし、本発明を完成したものである。

【0006】即ち、本発明は、

(A) エポキシ樹脂、

(B) 可とう性付与剤のダイマー酸変性エポキシ樹脂、
(C) 難燃剤の(a) ジブロモクレジルグリシジルエーテル及び(b) 三酸化アンチモン、

(D) 無機質充填剤、

(E) 硬化剤の(a) メチルテトラヒドロ無水フタル酸および(b) 反応性ポリブタジエンアクリロニトリルゴム並びに

(F) 硬化促進剤

を必須成分としてなることを特徴とする注形用エポキシ樹脂組成物である。

【0007】以下、本発明を詳細に説明する。

【0008】本発明に用いる(A) エポキシ樹脂としては、1分子中に2個以上のエポキシ基を有する化合物であればよく、汎用エポキシ樹脂、固形エポキシ樹脂等特に制限はなく広く使用することができる。例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ポリカルボン酸のグリシジルエーテル、シクロヘキサン誘導体のエポキシ化によって得られるエポキシ樹脂等が挙げられ、これらは単独または2種以上混合して使用することができる。また、これらの他に必要に応じて液状のモノエポキシ樹脂等を使用することができる。

【0009】本発明に用いる(B) 可とう性付与剤のダイマー酸変性エポキシ樹脂としては、通常可とう性付与剤として使用されるものであれば特に制限はなく、広く使用することができる。ダイマー酸変性エポキシ樹脂は、グリシジルエステル型のエポキシ樹脂であって、例えばエビコート#871、#872(油化シェルエポキシ社製、商品名)、YD-171、YD-172(東都化成社製、商品名)などが挙げられる。可とう性付与剤の配合割合は、上述のエポキシ樹脂100重量部に対して20~50重量部配合することが望ましい。その配合量が20重量部未満では可とう性が不十分であり、また、50重量部を超えると電気特性が著しく低下して好ましくない。

【0010】本発明に用いる(C) 難燃剤としては、

(a) ジブロモクレジルグリシジルエーテルおよび

(b) 三酸化アンチモンを使用する。これらは通常難燃剤として使用されるものであれば特に制限はなく、広く使用することができる。この難燃剤は組成物に難燃性を付与させるもので、ジブロモクレジルグリシジルエーテルと三酸化アンチモンとの相乗効果を発揮させるものである。ジブロモクレジルグリシジルエーテルは、例えばBROC-C(日本火薬社製、商品名)などがあり、ジブロモクレジルグリシジルエーテルの配合割合は、上述のエポキシ樹脂100重量部に対して、15~25重量部配合することが望ましい。その配合量が15重量部未満では難燃性に効果なく、また、25重量部を超えると硬化特性上好ましくない。また、三酸化アンチモンの配合割合は、ジブロモクレジルグリシジルエーテル15~25重量部に対して、7~12重量部配合することが望ましい。その配合

量が7重量部未満では難燃性に効果なく、また、10重量部を超えるとジブロモクレジルグリシジルエーテルとの相乗効果がなく、かつコスト高となり好ましくない、上述した2成分は予め混合して難燃剤としたものを配合してもよく、また、各成分を所定量配合してもよい、この難燃剤としては、(a)ジブロモクレジルグリシジルエーテルと(b)三酸化アンチモンを併用することが重要である。

【0011】本発明に用いる(D)無機質充填剤としては、通常充填剤として使用されるものであれば特に制限されるものでなく、広く使用することができる。具体的なものとして、シリカ粉末、タルク、水和アルミナ、炭酸カルシウム等が挙げられ、これらは単独または2種以上混合して使用することができる。無機質充填剤の配合割合は、樹脂分100重量部に対して、100～250重量部配合することが望ましい。その配合量が100重量部未満では耐クラック性、熱放散性が悪く、樹脂分が多くなるためコスト高となり好ましくない。また、250重量部を超えると組成物の粘度が増加し、作業性に劣り好ましくない。

【0012】本発明に用いる(E)硬化剤としては、(a)メチルテトラヒドロ無水フタル酸及び(b)反応性ポリブタジエンアクリロニトリルゴムを使用する。メチルテトラヒドロ無水フタル酸としては、通常エポキシ樹脂の硬化剤として使用されるものであればよく、特に制限されるものではない。反応性ポリブタジエンアクリロニトリルゴムとしては、例えば、CTBN1300×13、1300×8(宇部興産社製、商品名)等が挙げられ、これらは単独または2種以上混合して使用することができる。反応性ポリブタジエンアクリロニトリルゴムの配合割合は、メチルテトラヒドロ無水フタル酸100重量部に対して15～25重量部配合することが望ましい。その配合量が15重量部未満では耐クラック性、アルミナ基板との密着性が悪く、また、25重量部を超えると組成物の粘度が増加し、作業性、電気特性が悪く、コスト高となり、好ましくない。

【0013】本発明に用いる(F)硬化促進剤としては、イミダゾール系や3級アミン系等通常エポキシ樹脂の硬化促進剤として使用されるものを用いることができ、特に制限されるものではない。

【0014】本発明に用いる注形用エポキシ樹脂組成物は、上述したエポキシ樹脂、可とう性付与剤、難燃剤、無機質充填剤、硬化剤および硬化促進剤を必須の成分とするが、本発明の目的に反しない範囲においてその他の無機質充填剤、カップリング剤、消泡剤、顔料その他の成分を添加配合することができる。

【0015】これらの各成分すなわち、エポキシ樹脂、可とう性付与剤、難燃剤、無機質充填剤、硬化剤および硬化促進剤等を混合し、十分攪拌して注形用エポキシ樹脂組成物を製造することができる。こうして得られた注

形用エポキシ樹脂組成物は高圧トランスや電子機器等の注形用または浸漬用として使用される。

【0016】

【作用】本発明の注形用エポキシ樹脂組成物は、可とう性付与剤としてダイマー酸エポキシ樹脂を用いることによって、可とう性、耐クラック性を向上させ、また、硬化剤としてメチルテトラヒドロ無水フタル酸および反応性ポリブタジエンアクリロニトリルゴムを使用することによって、ヒートサイクル中及び耐湿下におけるセラミック基板との接着性、電気特性を低下させることなく、保持することが可能となった。

【0017】

【実施例】次に本発明を実施例によって説明する。本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない、以下の実施例および比較例において「部」とは「重量部」を意味する。

【0018】実施例1

ビスフェノールAグリシジルエーテル25部、ダイマー酸変性エポキシ樹脂の#871(油化シェルエポキシ社製、商品名)50部、ジブロモクレジルグリシジルエーテルのBROC-C(日本化薬社製、商品名)25部、水酸化アルミニウムH42M(昭和電工社製、商品名)40部、水酸化アルミニウムH31(昭和電工社製、商品名)70部、シリカのA-1(龍森社製、商品名)90部、消泡剤TSA720(東芝シリコン社製、商品名)0.1部、シランカップリング剤0.5部、および三酸化アンチモン12部を混合して、次いで硬化剤としてメチルテトラヒドロ無水フタル酸51.2部、および反応性ポリブタジエンアクリロニトリルゴムのCTBN1300×8(宇部興産社製、商品名)10.2部、それに硬化促進剤としてベンジルジエチルアミン1.0部を加えて十分混合して注形用エポキシ樹脂組成物を製造した。

【0019】実施例2

ビスフェノールAグリシジルエーテル40部、ダイマー酸変性エポキシ樹脂の#871(油化シェルエポキシ社製、商品名)40部、ジブロモクレジルグリシジルエーテルのBROC-C(日本化薬社製、商品名)25部、水酸化アルミニウムH42M(昭和電工社製、商品名)30部、水酸化アルミニウムH31(昭和電工社製、商品名)80部、シリカのA-1(龍森社製、商品名)90部、消泡剤TSA720(東芝シリコン社製、商品名)0.1部、シランカップリング剤0.5部、三酸化アンチモン12部を混合して、次いで硬化剤としてメチルテトラヒドロ無水フタル酸49.2部および反応性ポリブタジエンアクリロニトリルゴムのCTBN1300×8(宇部興産社製、商品名)12.3部、それに硬化促進剤としてアンカミン1110 1.0部を加えて十分混合して注形用エポキシ樹脂組成物を製造した。

【0020】比較例

ビスフェノールAグリシジルエーテル55部、モノエポキ

サイド20部、ジブロモクレシルグリシルエーテルのB
R O C - C (日本化薬社製、商品名) 25部、水酸化アル
ミニウムH 4 2 M (昭和電工社製、商品名) 20部、水酸
化アルミニウムH 3 1 (昭和電工社製、商品名) 50部、
シリカのA - 1 (龍森社製、商品名) 40部、消泡剤T S
A 7 2 0 (東芝シリコン社製、商品名) 0.1部、シラ
ンカップリング剤 0.5部、三酸化アンチモン12部を混合
して、次いで硬化剤としてドデセニル無水コハク酸100
部及びポリブタジエン(末端ヒドロキシ基含有) 40部、

硬化促進剤としてベンジルジエチルアミン 2部を加えて
十分混合して注形用エポキシ樹脂組成物を製造した。

【0021】実施例1〜2及び比較例によって製造した
注形用エポキシ樹脂組成物を用いて加熱硬化させた。こ
れらの硬化物について、ガラス転移点、体積抵抗率、接
着性、絶縁破壊の強さを試験したので、その結果を表1
に示した、本発明の効果を確認することができた。

【0022】

【表1】

(単位)

項目	例		比較例
	1	2	
ガラス転移点 (℃)	25	30	45
体積抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)			
[100 ℃, DC500 V]	2×10^{11}	3×10^{11}	3×10^{12}
絶縁破壊の強さ (kV/mm)	30以上	30以上	30以上
接着力 (kg/cm)	85	90	100
耐湿特性 [121 ℃, 2atm]			
25H 放置後の絶縁破壊の強さ (kV/mm)	20	25	15
50H 後の接着力 (kg/cm)	45	50	15

【0023】

【0024】

【発明の効果】以上の説明および表1から明らかなよう
に、本発明の注形用エポキシ樹脂組成物は、ヒートサイ

クル試験中及び耐湿下において、セラミック基板との優
れた接着性、電気的特性を有し、可とう性、耐クラック
性に優れ、しかも作業性のよいもので電子機器の高圧コ
イル等の絶縁処理用として好適なものである。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

C 0 8 L 63/00

H 0 1 B 3/40

// B 2 9 K 63:00

識別記号

N J W

庁内整理番号

F I

C 0 8 L 63/00

H 0 1 B 3/40

技術表示箇所

N J W

C